

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-122277

(43)公開日 平成 6 年(1994) 5 月 6 日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 0 2 F 1/35		9316-2K		
G 0 3 C 1/72		8910-2H		
		8305-2H	B 4 1 M 5/ 26	Y
			H 0 1 L 29/ 91	F
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 12 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平5-40226

(22)出願日 平成 5 年(1993) 3 月 1 日

(31)優先権主張番号 特願平4-228348

(32)優先日 平 4 (1992) 8 月 27 日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

特許法第30条第 1 項適用申請有り 平成 4 年10月 2 日～  
10月 5 日 社団法人日本化学会主催の「日本化学会第64  
秋季年会 (含連合討論会) 化学関係学協会連合協議会研  
究発表会合同大会」において文書をもって発表

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 内藤 勝之

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 アモルファス有機薄膜素子およびアモルファス有機ポリマー組成物

(57)【要約】

【目的】 耐熱性に優れ、長期にわたって高い安定性を示すアモルファス有機薄膜素子およびアモルファス有機ポリマー組成物を提供する。

【構成】 分子量をMw、融解エントロピー変化とガラス転移点から融点までの転移エントロピー変化との総和を $\Sigma \Delta Str,m$  (J/K・kmol) としたとき、 $\Sigma \Delta Str,m$  (J/K・kmol) /Mwが60以下である色素分子を構成要素とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子量を $M_w$ 、融解エントロピー変化とガラス転移点から融点までの転移エントロピー変化との総和を $\Sigma \Delta S_{tr,m} (J / (K \cdot kmol))$ としたとき、 $\Sigma \Delta S_{tr,m} (J / (K \cdot kmol)) / M_w$ が60以下である色素分子を含有する有機薄膜を備えたことを特徴とするアモルファス有機薄膜素子。

【請求項2】 アモルファスポリマー中に、分子量を $M_w$ 、融解エントロピー変化とガラス転移点から融点までの転移エントロピー変化との総和を $\Sigma \Delta S_{tr,m} (J / (K \cdot kmol))$ としたとき、 $\Sigma \Delta S_{tr,m} (J / (K \cdot kmol)) / M_w$ が60以下である色素分子を含有することを特徴とするアモルファス有機ポリマー組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は各種用途に用いられるアモルファス有機薄膜素子およびアモルファス有機ポリマー組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、有機物の超薄膜を用いた各種電子デバイスの研究が盛んに行われている。その中でも、アモルファス薄膜は結晶粒界がないことから、透明性、均一性、安定性の点で特に重要である。例えば、カーンソンプロセスに用いられる有機電子写真感光体には、アモルファスポリマー中に電荷発生剤または電荷輸送剤を均一に分散または相溶させたアモルファス薄膜が用いられる。また、ラングミュア・プロジェクト膜(LB膜)に代表される有機物の超薄膜に関しても、ポリマーや色素からなるアモルファスのLB膜は、脂肪酸からなる結晶性のLB膜よりも均一であり、絶縁超薄膜としての性質に優れている(例えば、特開昭63-166261号公報)。さらに、最近では、有機物の蒸着膜を用いたエレクトロルミネセンス(EL)素子も開発されている(例えば、特開昭57-51781号公報、特開昭59-194393号公報、特開昭63-295695号公報)。この場合、印加電圧を低くするためには、膜厚が数10nm程度の薄膜が必要である。そして、上部電極の蒸着プロセスに耐え、電氣的短絡がなく、動作安定性のよい素子を得るためにはアモルファス薄膜が用いられる。また、電子や正孔を効率よく輸送できる有機薄膜は、前述した有機電子写真感光体や有機EL素子だけでなく、有機光電池や有機整流素子などにも必要であり、これらの電子デバイスにおいても安定なアモルファス薄膜が求められている。さらに、アモルファスポリマー中に色素分子を含有させたアモルファス有機ポリマー組成物が、バルク材料として利用されるほかに、薄膜としても前述した有機電子写真感光体や、感光性レジスト薄膜、光導波路を利用した光スイッチング素子、光ディスク等にも利用されており、種々のコーティング薄膜としても広く用いられている。

【0003】しかし、これまでポリマーを用いた薄膜を除いては、低分子材料で電子デバイス用アモルファス薄膜として実用化されたものはほとんどなかった。これは、低分子材料の多くは低いガラス転移温度( $T_g$ )を持ち、そのため耐熱性が悪く、素子駆動時の発熱などにより結晶化が促進され、劣化が起こりやすいことに大きな原因があった。また、ポリマーに色素分子を含有させた系においても、低い $T_g$ を持つアモルファス色素分子を用いると系全体の $T_g$ が低下し、耐熱性が悪くなる欠点があった。なお、このような系では、ポリマーに結晶性の色素分子を混合すれば $T_g$ の低下を防ぐことはできるが、均一な分散状態を得ることが困難なため色素濃度を高くすることができない。また、ポリマーに色素分子を化学的に結合させれば耐熱性は向上するが、これには合成上の困難が伴う。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐熱性に優れたアモルファス有機薄膜素子およびアモルファス有機ポリマー組成物を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段と作用】本発明のアモルファス有機薄膜素子は、分子量を $M_w$ 、融解エントロピー変化とガラス転移点から融点までの転移エントロピー変化との総和を $\Sigma \Delta S_{tr,m} (J / (K \cdot kmol))$ としたとき、 $\Sigma \Delta S_{tr,m} (J / (K \cdot kmol)) / M_w$ が60以下である色素分子を含有する有機薄膜を備えたことを特徴とするものである。

【0006】また、本発明のアモルファス有機ポリマー組成物は、アモルファスポリマー中に、分子量を $M_w$ 、融解エントロピー変化とガラス転移点から融点までの転移エントロピー変化との総和を $\Sigma \Delta S_{tr,m} (J / (K \cdot kmol))$ としたとき、 $\Sigma \Delta S_{tr,m} (J / (K \cdot kmol)) / M_w$ が60以下である色素分子を含有することを特徴とするものである。以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0007】一般に有機薄膜では、用いられる有機材料の $T_g$ によってその耐熱性が決まる。しかし、 $T_g$ はサンプル量、昇温速度などの測定条件によって変化する。このため、有機材料の耐熱性を統一的に比較検討し、高い $T_g$ を持ち耐熱性の良好なアモルファス薄膜を与える材料を開発することは極めて困難であった。

【0008】本発明者は、高い $T_g$ を与える材料を開発する指標となるパラメータについて検討した。まず、AdamとGibbsのエントロピー理論(G. Adam, J. H. Gibbs; J. Chem. Phys., 43, 139 (1965))によれば、ガラス形成液体のずり粘性 $\eta$ には、

$$\eta = A \exp(B / T \Delta S_c)$$

【0009】の関係がある。A、Bは定数、 $\Delta S_c$ は温度Tにおける結晶と過冷却液体とのエントロピーの差であ

る。一方、実験的に、融点 $T_m$ においては、融解エントロピー変化を $\Delta S_m$ とすると、

$$\log \eta = \log A' + B' \cdot Mw / \Delta S_m$$

が成り立つことがわかった。したがって、 $A$ は定数であるが、 $B$ は化合物によって異なり、 $B = B' \cdot T_m$ であ

$$T_m / (\Delta S_g / Mw) = A'' - B'' \cdot \Sigma \Delta Str, m / Mw$$

が成り立つことがわかった。実験的に求められる $T_g$ は、 $\eta$ がある一定値（通常は $10^{13}$ ポイズ程度）に達したときに観測される。したがって、

$$B' \cdot T_m / (T_g \cdot \Delta S_g / Mw) = C \quad (\text{一定})$$

$$T_g = B' / C \cdot T_m / (\Delta S_g / Mw) \\ = C' (A'' - B'' \cdot \Sigma \Delta Str, m / Mw)$$

が成り立つ。

【0010】本発明者は実際に種々の $\pi$ 電子系色素分子の熱的性質を検討し、その熱力学的物性パラメータである $\Sigma \Delta Str, m / Mw$ と、そのアモルファス薄膜の $T_g$ との関係について調べた。この際、原料として用いられた各分子について、市販の示差走査型熱量分析装置(DSC)を用い、サンプル量 $10 \sim 20 \text{ mg}$ 、昇温速度 $5^\circ \text{C} / \text{分}$ の同一条件で $T_g$ を測定した。一方、融解エントロピー変化とガラス転移点から融点までの転移エントロピー変化との総和は物質固有の物性値である。その結果、図1に示すような特性図が得られた。

【0011】図1に示すように、分子量を $Mw$ 、融解エントロピー変化とガラス転移点から融点までの転移エントロピー変化との総和を $\Sigma \Delta Str, m$ としたとき、 $\Sigma \Delta Str, m / Mw$ と $T_g$ の間には負の相関がある。したがって、 $\Sigma \Delta Str, m / Mw$ を小さくすれば $T_g$ が高くなることが明らかになった。図1から、 $\Sigma \Delta Str, m / Mw$ が $60$ 以下であれば $T_g$ は約 $170^\circ \text{C}$ 以上となる。

【0012】なお、 $\Sigma \Delta Str, m / Mw$ の値は単位質量当りのエントロピー値に相当するので、分子量 $Mw$ および分子構造が未知の色素分子であってもDSCを用いれば測定は可能である。また、製造過程によって同時に生成し互いに分離することが非常に困難な2種以上の色素分子からなる色素分子混合物の場合には、個々の色素分子の $\Sigma \Delta Str, m / Mw$ の値を求めることは事実上できない。しかし、色素分子混合物では、 $\Sigma \Delta Str, m / Mw$ の値、換言すれば混合物の単位質量当りの融解エントロピー変化とガラス転移点から融点までの転移エントロピー変化の総和は、混合された個々の色素分子のうち最も小さい $\Sigma \Delta Str, m / Mw$ の値よりも大きくなる。したがって、DSCを用いて測定した混合物の単位質量当りの融解エントロピー変化とガラス転移点から融点までの転移エントロピー変化の総和が $60 \text{ J} / (\text{K} \cdot \text{kg})$ 以下であれば、 $\Sigma \Delta Str, m / Mw$ の値が $60$ 以下の色素分子を含有している

$$S_r = R [\pi^{1/2} (T/39.6)^{3/2} 10^{60} (I_1 I_2 I_3)^{1/2} / \sigma]$$

【0017】で表される。 $I_i$ は $i$ 軸の周りでの分子回転モーメントである。したがって、 $I_1 I_2 I_3$ が小さいほど $S_r$ が小さくなる。この条件を満たすためには、

る。よって、ガラス転移点においては、

$$\eta_g = A \exp (B' T_m / (T_g \cdot \Delta S_g / Mw))$$

となる。 $\Delta S_g$ はガラス転移点 $T_g$ におけるガラスと結晶とのエントロピーの差である。ここで、 $T_m / (\Delta S_g / Mw)$ と $\Sigma \Delta Str, m / Mw$ との関係を調べると、

ことを示し、その混合物の $T_g$ が高いものと判断できる。

【0013】また、前記の $170^\circ \text{C}$ という値は、透明で耐熱性が高いことから広く応用されているアモルファスポリマーであるポリカーボネート(Poly(carbonyl-1,4-phenyleneisopropylidene-1,4-phenylene))の $T_g$ すなわち $160^\circ \text{C}$ と同等以上である。このことから、ポリカーボネートに前記の条件を満たす色素分子を混合した本発明のアモルファス有機ポリマー組成物において、 $T_g$ の低下はほとんど起こらないことがわかる。すなわちアモルファスポリマーのうち、高い $T_g$ を有するポリカーボネートやポリイミドなどのいわゆるエンジニアリングプラスチックに前記の条件を満たす色素分子を混合しても耐熱性はほとんど損なわれず、長期間にわたって安定なアモルファス有機ポリマー組成物が得られる。また、比較的低い $T_g$ を有する例えばアクリル系のアモルファスポリマーを用いた場合でも、前記の条件を満たす色素分子の含有量を多くすれば、組成物の $T_g$ を上げることができる。

【0014】色素分子の $\Sigma \Delta Str, m / Mw$ を小さくするには、 $Mw$ を大きくすることが考えられる。しかし、一般に $Mw$ を大きくすると $\Sigma \Delta Str, m$ も増大する。したがって、 $\Sigma \Delta Str, m$ を大きくせずに、 $Mw$ を大きくすることが必要である。

【0015】 $\Sigma \Delta Str, m$ と分子構造との関係については、定量的な関係式が報告されている。例えば、HSE理論(J. O. Hirschfelder, D. P. Stevenson, H. Eyring; J. Chem. Phys., 5, 896 (1937))によれば、 $\Sigma \Delta Str, m = \Delta S_p + \Delta S_m(\text{rot})$ である。ここで、 $\Delta S_p$ は結晶からの位置的な無秩序化によるエントロピー変化であり、球状分子では気体定数 $R$ に等しい。また、 $\Delta S_m(\text{rot})$ は

$$\Delta S_m(\text{rot}) = S_r - S_{\text{tor}}$$

【0016】で表される。 $S_r$ は分子運動が全く凍結された状態と自由に回転運動できる気体状態との間のエントロピー変化であり、 $S_{\text{tor}}$ は結晶内で許されるねじれ振動のエントロピー項である。このうち、 $S_r$ は、

重心の近くに原子が集まっていることが必要である。また、 $\sigma$ は対称中心の数であり、 $\sigma$ が大きい場合、例えば色素分子が $C_3$ 軸、 $C_4$ 軸などの対称軸を有する場合、

$S_r$  が小さくなる。つまり、分子量を大きくして、かつ  $\Delta S_m(\text{rot})$  をできるだけ小さくするためには、分子の中心にベンゼン環、ビフェニル環、縮合環のようなコンホメーション自由度のない剛直な骨格を導入することが好ましい。また、置換基は、分子が直線状や非対称構造ではなくできるだけ対称な球状構造となるように密に導入するのが好ましい。具体的には、例えばベンゼン環の 2, 4, 6-位またはビフェニル環の 3, 3', 5, 5'-位に、色素骨格を有する置換基が導入された構造を有する色素分子が挙げられる。さらに、分子の最も外側に  $\pi$ -ブチル基のようなコンホメーション自由度のない剛直な置換基を導入することが好ましい。一方、 $S_{\text{tor}}$  は、

$$S_{\text{tor}} = \sum S_v$$

【0018】で表される。 $S_v$  は分子内の個々の結合のねじれ振動のエントロピ項である。一般に分子量が大きくなって  $S_r$  が增大すると、 $S_{\text{tor}}$  も大きくなるが、その変化量は小さい。したがって、全体的な  $\Delta S_m(\text{rot})$  の変化に対しては、 $S_r$  の変化の方が大きく寄与する。

【0019】なお、アモルファス薄膜の重要な性質には  $T_g$  のほかにも、最大結晶成長速度  $MCV$  ( $\text{mm}/\text{min}$ ) とその時の温度  $T_{c\text{max}}$  が挙げられる。 $MCV$  が小さいほど結晶化が起こりにくいので、アモルファス薄膜を形成しやすく、また形成されたアモルファス薄膜が安定になる。また、 $T_{c\text{max}}$  が高いほど、素子駆動時の発熱によるアモルファス薄膜の結晶化が起こりにくくなる。

【0020】本発明者は、 $\sum \Delta S_{\text{tr},m}/M_w$  が小さいほど、 $T_{c\text{max}}$  が大きくなることを見出した。一方、 $MCV$  は、融解エンタルピー変化  $\Delta H_m$  ( $\text{kJ}/\text{mol}$ ) および融点  $T_m$  ( $\text{K}$ ) と相関があり、 $M_w/(T_m \cdot \Delta H_m)$  が大きいほど  $MCV$  が小さくなることを見出した。

【0021】以下、 $MCV$  と  $(T_m \cdot \Delta H_m)$  との相関について説明する。過冷却液体の結晶成長には 2 つの過程がある。1 つは過冷却液体中の分子の拡散であり、もう 1 つは結晶表面での分子の結晶化である。低温では拡散が律速となり、高温では表面での結晶化が律速となることが知られている。拡散は低温になると急速に遅くなるが、表面での結晶化速度は融点以下の低温になると急速に増大し、さらに低温になると減少する。したがって、最大結晶化速度  $MCV$  は厳密にはそれらの釣り合いによって決まると考えられる。しかし、実際には  $MCV$  を与える温度は融点からそれほど低くはなく、拡散の効果はそれほど支配的ではないと考えられる。いま、結晶成長が起こっている結晶表面での反応座標のモデルを図 2 に示す。高温では過冷却液体分子のポテンシャル曲線はなだらかなり、容易に拡散が起こる。しかし、融点直下の温度では、活性化エネルギーが大きいために結晶化速度は小さい。さらに温度が低下すると、過冷却液体と結晶との自由エネルギー差 ( $\Delta G$ ) が大きくなり、そのた

め活性化エネルギー ( $E_a$ ) が小さくなり、結晶化速度は増大する。 $MCV$  における過冷却度を  $\Delta T$  ( $=T_m - T_{c\text{max}}$ ) とすると、近似的に

$$\Delta G = \Delta H_m \cdot \Delta T / T_m$$

【0022】が成り立つ。実験的に、 $\Delta T = T_m - T_{c\text{max}} = \alpha T_m$  が成り立つから、 $\Delta G = \alpha \Delta H_m$  である。また、図 2 から活性化エネルギー  $E_a$  と  $\Delta G$  には第一次近似として

$$E_a = A \cdot M_w / \Delta G$$

が成り立つと考えられる。したがって、最大結晶化速度  $MCV$  は、

$$\begin{aligned} MCV &= k_0 \exp(-E_a / k_B T_{c\text{max}}) \\ &= k_0 \exp(-A' \cdot M_w / (T_m \cdot \Delta H_m)) \end{aligned}$$

よって、

$$\log(MCV) = B - A' \cdot M_w / (T_m \cdot \Delta H_m)$$

が成り立つ。

【0023】特に、 $M_w/(T_m \cdot \Delta H_m)$  が 0.04 以上では、 $MCV$  が  $1 \text{ mm}/\text{min}$  以下となり、アモルファス状態が極めて安定になる。例えば、 $M_w/(T_m \cdot \Delta H_m)$  が 0.078 のトルエンは容易にアモルファスとなり安定であるが、0.028 のベンゼンは結晶化しやすく安定なアモルファスとならない。したがって、本発明では有機薄膜素子またはアモルファス有機ポリマー組成物中に  $\sum \Delta S_{\text{tr},m}/M_w$  が 60 以下で、かつ  $M_w/(T_m \cdot \Delta H_m)$  が 0.04 以上である色素分子を含有することが望ましい。

【0024】なお、分子量が 350 以上で、かつ分子内に分子間水素結合を形成し得る部位を複数有する色素分子は、 $\sum \Delta S_{\text{tr},m}/M_w$  が 60 以上であっても、高い  $T_g$  を与えることがわかった。これは、分子間水素結合を形成し得る部位を複数有する色素分子では水素結合のネットワークにより分子の会合が起こり、実質の  $M_w$  が増加し、その結果実質の  $\sum \Delta S_{\text{tr},m}/M_w$  が減少するためであると考えられる。したがって、このような色素分子は、本発明において  $\sum \Delta S_{\text{tr},m} (\text{J}/(\text{K} \cdot \text{kmol})) / M_w$  が 60 以下である色素分子とともに好ましく用いることができる。またいうまでもなくこの場合にも、 $\sum \Delta S_{\text{tr},m}/M_w$  が小さい方が  $T_g$  は高い。そして、 $M_w$  は大きいことが望ましく、450 以上であることがさらに好ましい。

【0025】本発明において、アモルファス薄膜は基本的には単層膜として用いることができるが、デバイスなどには別の機能を有する異なる薄膜を組み合わせることで多層構造とすることが好ましい。

【0026】アモルファス薄膜の製造方法としては、通常の方法を適用できる。すなわち、キャスト法、蒸着法、LB 法、水面展開法、電解法などである。そのなかでも蒸着法は簡便であり、特に多層構造膜を作製するのに優れている。なお本発明において、上述したような色素分子を含有する薄膜は高い耐熱性を有するが、さらに

高い耐熱性を得るために、成膜時または成膜後に色素分子間に化学結合を生じさせることが有効である。以下、本発明のアモルファス有機薄膜素子の具体的な構造および駆動原理を簡単に説明する。

(有機エレクトロルミネセンス素子)

【0027】この素子は、蛍光色素分子を含む発光層と正孔輸送層もしくは電子輸送層の二層構造からなる有機薄膜、または正孔輸送層と電子輸送層との間に前記発光層を有する三層構造もしくはそれ以上の多層構造からなる有機薄膜を、少なくとも片方は透明電極である二つの電極で挟んだ構造を有する。

【0028】いずれの構造の素子でも、電子および正孔が発光層に注入されて再結合する結果、発光する。電子輸送層および正孔輸送層は注入確率を増大させる働きを有する。

【0029】例えば、図3に三層構造の有機EL素子の例を縦断面的に示す。図3において、ガラス基板1上には、ITO電極2、正孔輸送層3、発光層4、電子輸送層5、および上部電極6が順次形成され、有機EL素子を構成している。

(有機太陽電池素子)

【0030】この素子は、可視光線を吸収して電子と正孔とを生じる色素分子を含む電荷発生層と正孔輸送層もしくは電子輸送層との二層構造からなる有機薄膜、または正孔輸送層と電子輸送層との間に前記電荷発生層を有する三層構造もしくはそれ以上の多層構造からなる有機薄膜を、少なくとも片方は透明電極である二つの電極で挟んだ構造を有する。いずれの構造の素子でも、発生した電子および正孔が再結合するのを防止して電荷分離を効率よく行わせ、光電変換効率を増大させる働きを有する。

(有機電子写真感光体)

【0031】この素子は、導体上に、可視光線を吸収して電子と正孔とを生じる色素分子を含む電荷発生層と正孔輸送剤および電子輸送剤の少なくとも1種を含むキャリア輸送層を順に二層積層した構造を有する。

【0032】まず、コロナ放電などにより、キャリア輸送層が正孔輸送剤を含む負帯電型の場合には表面を負に帯電させ、キャリア輸送層が電子輸送剤を含む正帯電型の場合には表面を正に帯電させる。その後、記録光を入射すると、光が当たった部分だけ電子と正孔が発生する。

【0033】負帯電型の場合には、発生した正孔が効率よく表面に輸送され、負電荷が打ち消される。したがって、例えばトナーを予め負に帯電させておけば、光が当たった部分にだけトナーが付着し、得られたトナー像を紙に印刷することができる。

【0034】正帯電型の場合には、発生した電子が効率よく表面に輸送され、正電荷が打ち消される。したがって、例えばトナーを予め正に帯電させておけば、光が当

たった部分にだけトナーが付着し、得られたトナー像を紙に印刷することができる。

(有機整流素子) この素子は、正孔輸送層(P型半導体)と電子輸送層(N型半導体)の二層構造からなる有機薄膜を二つの電極で挟んだ構造を有する。

【0035】この素子では、無機半導体のPN接合と同様に、電子および正孔のみが輸送されることから整流作用が生じる。なお、無機半導体と同様に、正孔輸送層にアクセプタを、電子輸送層にドナーを少量ドーピングすることにより、電流密度を増大させることができる。

(光スイッチング素子)

【0036】図4は、光スイッチング素子の構造を示す平面図であり、図示されるようにこの素子では、基板上に形成された有機薄膜11中に2つの分岐部12a、12bを持つ導波路13が形成されている。この導波路は、周囲の領域とは屈折率が高く、3次の非線形光学効果を有する。また、導波路13の分岐部12aの一方にのみ電圧を印加する手段が設けられており、電圧の印加により分岐部12aの屈折率を変化させて光路長を変化させることができる。

【0037】この光スイッチング素子では、導波路13に入射した光14が分岐部12a、12bを通過して再び合流した時点で、光路長の異なる2つの光の位相がちょうど半波長だけずれるように、分岐部12aに適当な電圧を印加する。この結果、電圧を印加すると、分岐部12a、12bの合流点で光の干渉が起こる。したがって、電圧の印加の有無によって、出力光をオン・オフすることができる。

(記録媒体)

【0038】この記録媒体は、基板上に半導体レーザーの光を吸収するアモルファス色素分子からなる薄膜またはアモルファスポリマー中にアモルファス色素分子を均一に混合した薄膜を形成した構造を有する。

【0039】この記録媒体では、書き込みは、薄膜に例えばレーザー光を照射するか、またはサーマルヘッドを用いることにより、特定領域の温度を上げ、色素分子を結晶化させることにより行われる。書き込みされた領域では、光が散乱されるので、散乱光を検出することにより、読取りができる。消去は、薄膜をさらに高温にして融解させ、再び均一なアモルファス状態にすることにより行われる。

【0040】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

実施例1 (有機エレクトロルミネセンス素子)

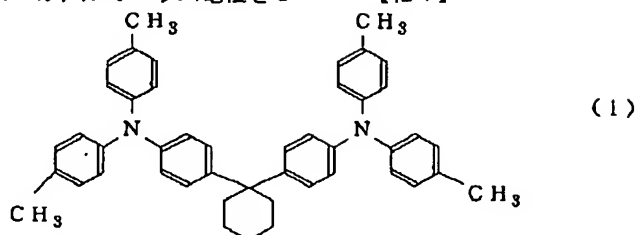
【0041】ITO膜/ガラス基板上に構造式(1)で示されるトリフェニルアミン誘導体を厚さ50nm蒸着した(正孔輸送層)。その上にペンタフェニルシクロペンタジエンを厚さ30nm蒸着した(発光層)。さらに、その上に構造式(2)で示されるオキサジアゾール誘導体を厚さ50nm蒸着し(電子輸送層)、三層構造

からなる有機薄膜を形成した。このオキサジアゾール誘導体の  $\Sigma \Delta \text{Str. m/Mw}$  は 55 であり、 $T_g$  は  $175^\circ\text{C}$  である。最後に、面積  $1\text{ cm}^2$  のアルミニウム電極を 3

個設けた。

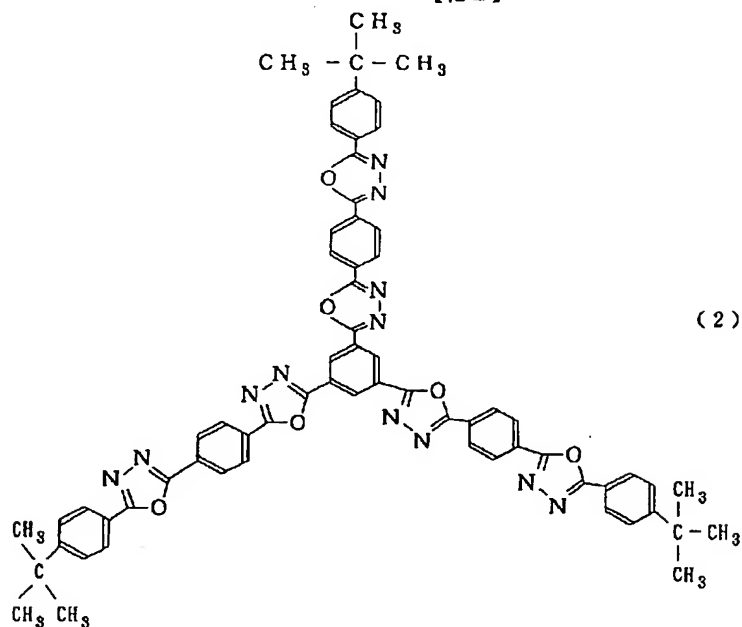
【0042】

【化1】



【0043】

【化2】



【0044】この素子を作製後直ちに、真空中において  $10\text{ V}$  の直流電圧で初期輝度を測定したところ、 $500\text{ cd/m}^2$  の輝度を示した。その初期輝度が半減するまで連続的に素子を駆動させたところ5日間を要した。

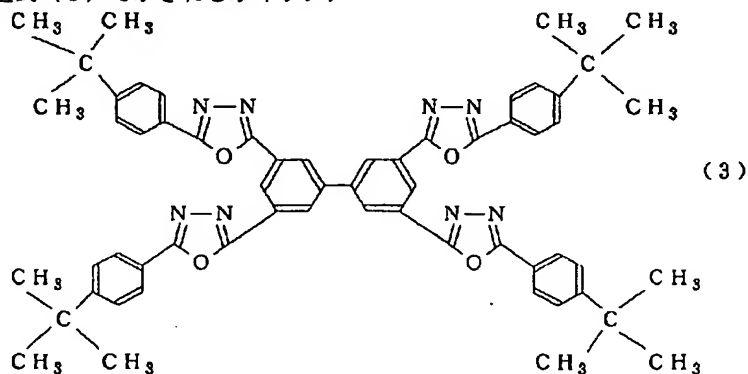
実施例2. (有機エレクトロルミネセンス素子)

【0045】構造式(2)で示されるオキサジアゾール誘導体の代わりに、構造式(3)で示されるオキサジア

ゾール誘導体を用いたことを除いては、実施例1と同様にして有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。このオキサジアゾール誘導体の  $\Sigma \Delta \text{Str. m/Mw}$  は 52 であり、 $T_g$  は  $180^\circ\text{C}$  である。

【0046】

【化3】

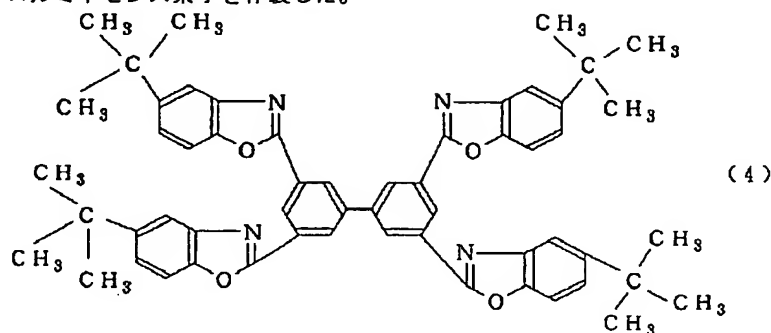


【0047】この素子を作製後直ちに、真空中において  $10\text{ V}$  の直流電圧で初期輝度を測定したところ、 $600$

$\text{cd/m}^2$  の輝度を示した。その初期輝度が半減するまで連続的に素子を駆動させたところ7日間を要した。

## 実施例3 (有機エレクトロルミネセンス素子)

【0048】構造式(2)で示されるオキサジアゾール誘導体の代わりに、構造式(4)で示されるベンゾオキサゾール誘導体を用いたことを除いては、実施例1と同様に有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。



このベンゾオキサゾール誘導体の $\Sigma \Delta Str, m/Mw$ は50であり、 $T_g$ は180℃である。

【0049】

【化4】

【0050】この素子を作製後直ちに、真空中において10Vの直流電圧で初期輝度を測定したところ、400  $cd/m^2$ の輝度を示した。その初期輝度が半減するまで連続的に素子を駆動させたところ7日間を要した。

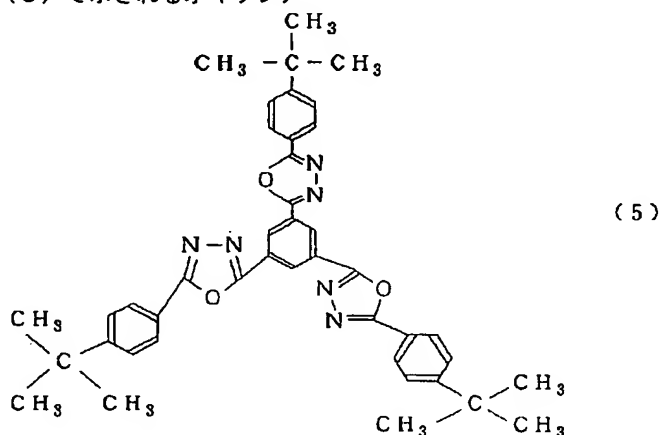
## 比較例1 (有機エレクトロルミネセンス素子)

【0051】構造式(2)で示されるオキサジアゾール誘導体の代わりに、構造式(5)で示されるオキサジア

ゾール誘導体を用いたことを除いては、実施例1と同様に有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。このオキサジアゾール誘導体の $\Sigma \Delta Str, m/Mw$ は61であり、 $T_g$ は140℃である。

【0052】

【化5】



【0053】この素子を作製後直ちに、真空中において10Vの直流電圧で初期輝度を測定したところ、500  $cd/m^2$ の輝度を示した。その後、連続的に素子を駆動させたところ2日で初期輝度が半減した。

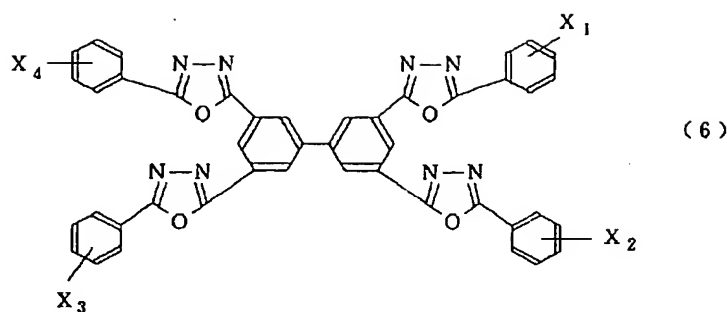
## 実施例4 (有機エレクトロルミネセンス素子)

【0054】構造式(2)で示されるオキサジアゾール誘導体の代わりに、構造式(6)で示されるオキサジアゾール誘導体の混合物を用いたことを除いては、実施例

1と同様に有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。このオキサジアゾール誘導体の混合物については、単位質量当りの融解エントロピー変化とガラス転移点から融点までの転移エントロピー変化との総和は55 J/(K · kg)であり、 $T_g$ は165℃である。

【0055】

【化6】



(式中、 $X_1 \sim X_4$  は水素原子もしくはフッ素原子を表わす)

【0056】この素子を作製後直ちに、真空中において10Vの直流電圧で初期輝度を測定したところ、400  $\text{cd}/\text{m}^2$  の輝度を示した。その初期輝度が半減するまで連続的に素子を駆動させたところ5日間を要した。

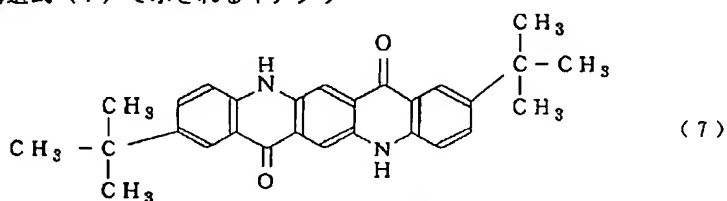
参考例1 (有機エレクトロルミネセンス素子)

【0057】構造式(1)で示されるトリフェニルアミン誘導体の代わりに、構造式(7)で示されるキナクリ

ドン誘導体を用いたことを除いては、実施例1と同様にして有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。このキナクリドン誘導体のMwは424であり、水素結合可能な部位を2つ持っている。

【0058】

【化7】



【0059】この素子を作製後直ちに、真空中において10Vの直流電圧で初期輝度を測定したところ、700  $\text{cd}/\text{m}^2$  の輝度を示した。その初期輝度が半減するまで連続的に素子を駆動させたところ10日間を要した。

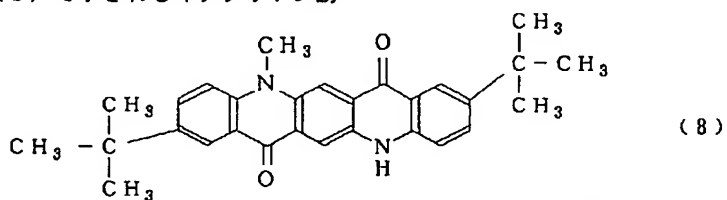
参考例2 (有機エレクトロルミネセンス素子)

【0060】構造式(7)で示されるキナクリドン誘導体の代わりに、構造式(8)で示されるキナクリドン誘

導体を用いたことを除いては、参考例1と同様にして有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。このキナクリドン誘導体のMwは438であるが、水素結合可能な部位を1つしか持っていない。

【0061】

【化8】



【0062】この素子を作製後直ちに、真空中において10Vの直流電圧で初期輝度を測定したところ、700  $\text{cd}/\text{m}^2$  の輝度を示した。その後、連続的に素子を駆動させたところ6日で初期輝度が半減した。

実施例5 (有機太陽電池素子)

【0063】ITO膜/ガラス基板上に構造式(1)で示されるトリフェニルアミン誘導体を厚さ50nm蒸着した(正孔輸送層)。その上に銅フタロシアニン誘導体を厚さ50nm蒸着した(電荷発生層)。さらにその上に構造式(2)で示されるオキサジアゾール誘導体を厚さ50nm蒸着し(電子輸送層)、三層構造からなる有機薄膜を作製した。最後に、面積1  $\text{cm}^2$  のアルミニウム電極を3個設けた。この素子を作製後直ちに、真空中

においてガラス基板側から400nm以下の紫外線をカットしたタングステンランプ光を照射し、初期光電変換効率を測定した。その結果、測定した3電極とも1.2~1.5%を示した。その光電変換効率が半減するまで、連続的に素子を駆動させたところ、1か月を要した。

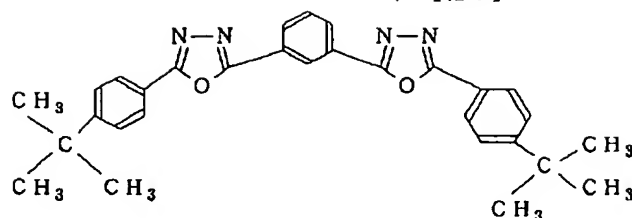
比較例2 (有機太陽電池素子)

【0064】構造式(2)で示されるオキサジアゾール誘導体の代わりに、構造式(9)で示されるオキサジアゾール誘導体を用いたことを除いては、実施例5と同様にして有機太陽電池素子を作製した。このオキサジアゾール誘導体の $\Sigma \Delta \text{Str. m}/\text{Mw}$ は127であり、 $T_g$ は77℃である。



【0065】

【化9】

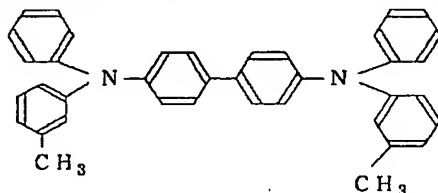


(9)

【0066】この素子を作製後直ちに、真空下においてガラス基板側から400nm以下の紫外線をカットしたタングステンランプ光を照射し、初期光電変換効率を測定した。その結果、測定した3電極とも1.2~1.5%を示した。その後、連続的に素子を駆動させたところ、1週間で光電変換効率が半減した。

実施例6（有機電子写真感光体）

【0067】ガラス上に形成されたアルミニウム蒸着膜上に銅ナフタロシアンを分散したポリカーボネートを



(10)

【0069】この後直ちに、630nmの単色光（0.4μW/cm<sup>2</sup>）を照射したときの表面帯電電位の減衰を測定した。その結果、正負どちらの帯電に対してもおよそ2cm<sup>2</sup>/μJの高感度を示した。その後、この有機電子写真感光体を窒素気流下、室温で3か月放置した後、同様に測定したところ、保存による特性の劣化は認められなかった。

比較例3（有機電子写真感光体）

【0070】構造式（2）で示されるオキサジアゾール誘導体の代わりに構造式（9）で示されるオキサジアゾール誘導体を用いることを除いては実施例6と同様にして有機電子写真感光体を作製した。

【0071】この後直ちに、630nmの単色光（0.4μW/cm<sup>2</sup>）を照射したときの表面帯電電位の減衰を測定した。その結果、正負どちらの帯電に対してもおよそ2cm<sup>2</sup>/μJの高感度を示した。その後、この有機電子写真感光体を窒素気流下、室温で3か月放置した後、同様に測定したところ、1cm<sup>2</sup>/μJの感度しか示さず、保存による特性の劣化が認められた。この原因は、有機薄膜中でオキサジアゾール誘導体の分子が一部結晶化したためであった。

実施例7（有機整流素子）

【0072】ガラス上に形成されたアルミニウム蒸着電極上に構造式（1）で示されるトリフェニルアミン誘導

キャストし、厚さ2μmの塗膜を形成した（電荷発生層）。その上に構造式（10）で示されるトリフェニルアミン誘導体（正孔輸送剤）および構造式（2）で示されるオキサジアゾール誘導体（電子輸送剤）をそれぞれ20wt%および30wt%の割合で相溶したポリカーボネートをキャストし、厚さ2μmの塗膜を形成した（キャリア輸送層）。

【0068】

【化10】

体を厚さ20nm蒸着した（正孔輸送層）。その上に構造式（3）で示されるオキサジアゾール誘導体を厚さ20nm蒸着し（電子輸送層）、二層構造からなる有機薄膜を形成した。最後に、面積1cm<sup>2</sup>のアルミニウム上部電極を3個設けた。

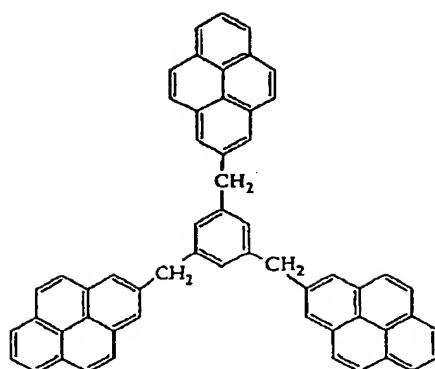
【0073】この素子を作製後直ちに、真空下において、光を遮断して電流-電圧特性を測定した。その結果、上部電極を負にした場合、電流が流れる整流特性を示した。その後、この素子を窒素気流下において室温で3か月放置した後、電流-電圧特性を測定したところ変化は見られず、保存による特性の劣化は認められなかった。

実施例8（光スイッチング素子）

【0074】基板上に、構造式（11）で示されるピレン誘導体を30wt%含有するポリカーボネート薄膜を形成した。このピレン誘導体のΣΔStr./Mwは58であり、T<sub>g</sub>は170℃である。ポリカーボネート薄膜に、空気中で所定のマスクを介して、図4に示す2つの分岐部を有する導波路パターンが形成されるように紫外線を照射することにより、ピレン骨格を酸化した。この結果、周囲より屈折率が高く、3次の非線形光学効果を示す導波路が形成された。

【0075】

【化11】



(11)

【0076】このポリカーボネート薄膜について、光を照射した部分および照射していない部分のそれぞれ一部を剥がし、DSCによりガラス転移点を測定した。その結果、いずれの部分でもガラス転移点は160℃であり、ポリカーボネートのT<sub>g</sub>の低下は認められなかった。

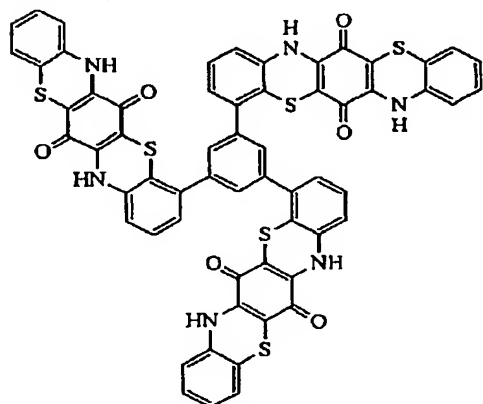
【0077】またこの素子では、導波路の分岐部の一方に電圧を印加して屈折率を変化させることにより、2つの分岐部を通過した光が再び合流した時点で、2つの光の位相をちょうど半波長だけずらすことができた。したがって、電圧の印加の有無によって、出力光のオンオフが可能であった。

#### 実施例9（光ディスク）

【0078】ポリカーボネート基板の上に、構造式(12)で示される赤色色素分子を3μmの厚さに蒸着した。この赤色色素分子のΣΔStr.<sub>m</sub>/M<sub>w</sub>は56であり、T<sub>g</sub>は170℃である。生成した膜は均一なアモルファス構造であった。

【0079】

【化12】



(12)

【0080】これに赤色半導体レーザーの光パルススポット照射し、色素分子を結晶化させた。その結果、そのスポットでは、低出力のレーザー光は散乱され、記録の書き込みが可能であった。次に、高出力のレーザー光パルス

を照射して色素分子を融解させた後、空冷した。この結果、再び均一なアモルファス状態に戻すことができ、記録の消去が可能であった。この光ディスクは1万回以上の書き込み-消去が可能であった。また、この光ディスクを大気中、室温で3か月放置した後、同様に記録特性を調べたところ、保存による記録特性の劣化は認められなかった。

#### 実施例10（透明有機ガラス板）

【0081】ポリカーボネート（T<sub>g</sub>=160℃）に対して構造式(3)で示されるオキサジアゾール誘導体を紫外線吸収色素として10wt%の割合で混合し、熔融成形して、透明なポリカーボネート板を作製した。紫外線吸収色素は、吸収された紫外線を熱や長波長の蛍光に変換して、紫外線によるポリマーの劣化を防ぐ作用を有する。このポリカーボネート板の一部を削り取り、DSCによりガラス転移点を測定したところ160℃であり、ポリカーボネートのT<sub>g</sub>は全く低下していないことがわかった。また、このポリカーボネート板を屋外で半年間放置したが、着色は起こらず、またT<sub>g</sub>も変化せず、劣化はほとんど起こっていないことがわかった。

#### 比較例4（透明有機ガラス板）

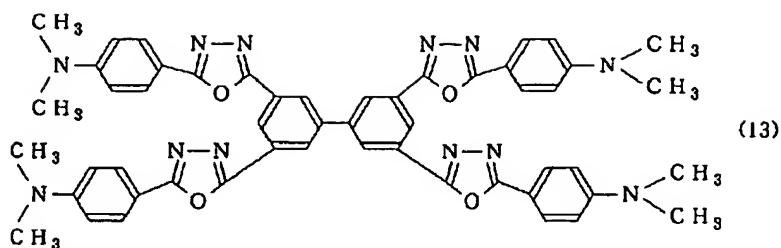
【0082】構造式(3)で示されるオキサジアゾール誘導体の代わりに、構造式(9)で示されるオキサジアゾール誘導体を用いたことを除いては、実施例10と同様に、透明なポリカーボネート板を作製した。このポリカーボネート板の一部を削り取り、DSCによりガラス転移点を測定したところ、130℃に低下していることがわかった。

#### 実施例11（着色有機ガラス板）

【0083】ポリカーボネート（T<sub>g</sub>=160℃）に対して構造式(13)で示される黄色色素分子を30wt%の割合で混合し、熔融成形して、黄色透明なポリカーボネート板を作製した。この黄色色素分子のΣΔStr.<sub>m</sub>/M<sub>w</sub>は50であり、T<sub>g</sub>は190℃である。

【0084】

【化13】



【0085】このポリカーボネート板の一部を削り取り、DSCによりガラス転移点を測定したところ160℃であり、ポリカーボネートのT<sub>g</sub>は全く低下していないことがわかった。また、このポリカーボネート板を室内で1年間放置したが、着色状態は変化せず、またT<sub>g</sub>も変化せず、劣化はほとんど起こっていないことがわかった。

【0086】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、長期間にわたって安定なアモルファス有機薄膜素子およびアモルファス有機ポリマー組成物を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】種々の有機色素分子について、 $\sum \Delta \text{Str}_m / M_w$ とT<sub>g</sub>との関係を示す特性図。

【図2】結晶成長が起きている結晶表面での反応座標のモデルを示す図。

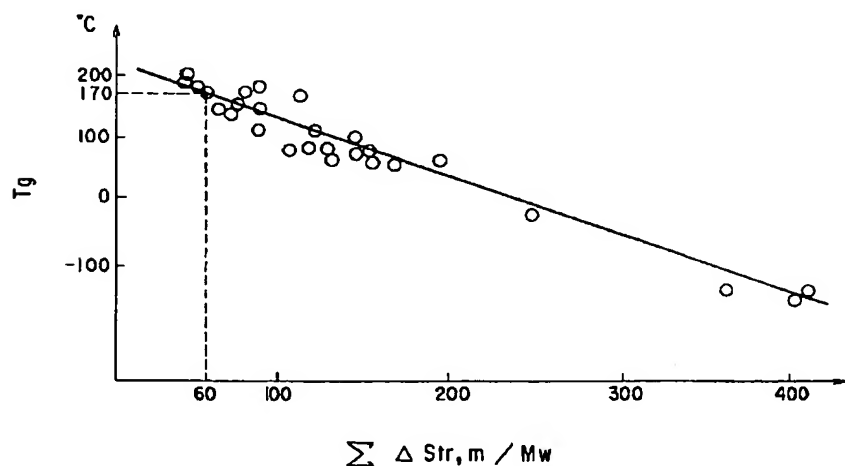
【図3】本発明に係る有機EL素子の断面図。

【図4】本発明に係る光スイッチング素子の平面図。

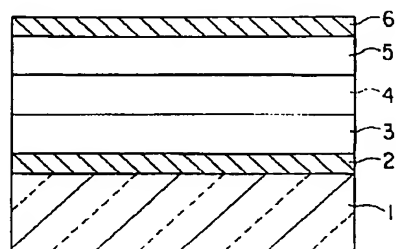
【符号の説明】

1…ガラス基板、2…ITO電極、3…正孔輸送層、4…発光層、5…電子輸送層、6…上部電極、11…有機薄膜、12a、12b…分岐部、13…導波路、14…光。

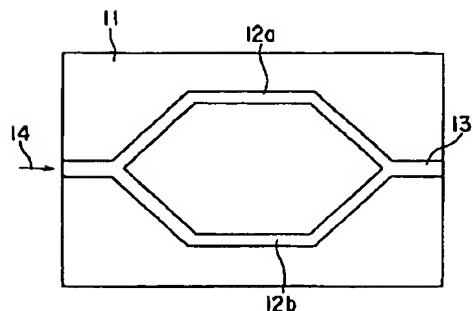
【図1】



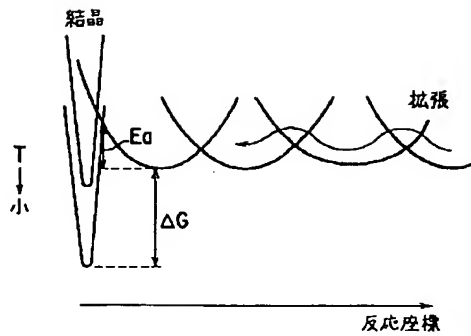
【図3】



【図4】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

H 0 1 L 29/28

29/91

31/04

33/00

H 0 5 B 33/14

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 7514-4M

7376-4M

H 0 1 L 31/04

D